

VI-166 – EFEITO DAS CONDIÇÕES DE *HEADSPACE* DO DIESEL EM SOLO SILTOSO

Caio Godoy Pasquoto⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Fundação Educacional Inaciana (FEI). Mestrando em Ciências pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP).

Yara Marinato⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Faculdade Estácio de Sá. Especialista em Gestão e Tecnologias Ambientais pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP). Mestranda em Ciências pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP).

Lidiane Maria de Andrade⁽³⁾

Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Mestre em Ciências pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Doutora em Ciências pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP) com período sanduíche na Bruker Daltonics em Boston-EUA. Pós-doutora pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP). Pós-doutoranda pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP).

Denise Croce Romano Espinosa⁽⁴⁾

Engenheira Metalurgista pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EP/USP). Mestre em Ciências pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EP/USP). Doutora em Ciências em Ciências pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EP/USP) com período sanduíche em Massachusetts Institute of Technology em Boston-EUA. Pós-doutora pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EP/USP). Pós-doutora pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Professora Livre-Docente Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EP/USP).

Endereço⁽¹⁾: LAREX – Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa. Rua do Lago, 250, Edifício Semi-Industrial, Bloco A, Segundo Andar - São Paulo - SP - CEP: 05508-080 - Brasil - Tel: (11) 3091-9120 - e-mail: caiogodoypasquoto@gmail.com

RESUMO

A determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs) em matrizes ambientais, cujo óleo diesel é um de seus principais emissores, tem a cromatografia gasosa com a técnica de *headspace* como uma das mais difundidas. Entretanto, para um melhor e mais assertivo desempenho dos processos de remediação, é essencial a compreensão da interação dos contaminantes com o solo. Foi estudada a influência da temperatura e do tempo de incubação do *headspace* em solo siltoso. Foi observado que as condições ideais para obtenção de melhores desorções do óleo diesel no solo siltoso ocorreram no tempo de 60 min de incubação à temperatura de *headspace* de 120 °C.

PALAVRAS-CHAVE: *Headspace*, Silte, Diesel.

INTRODUÇÃO

A rápida industrialização e crescimento populacional tem elevado cada vez mais os efluentes ou resíduos dispostos nos solos causando sérios danos ao meio ambiente e ao ser humano. Os principais contaminantes dos solos brasileiros, segundo a CETESB, são os provenientes da indústria do petróleo e derivados, como solventes aromáticos e combustíveis líquidos (CETESB).

Esse tipo de contaminação tem impacto em todo o ambiente, pois o solo é uma das bases para toda a vida e tem contato com fluxos subterrâneos de água, o que faz com que os contaminantes se arrastem a diversas localidades. Com o intuito de evitar o espalhamento dos poluentes no solo, torna-se necessário o

desenvolvimento de processos de remediação do solo. Para um melhor desempenho nos processos de remediação, com maior nível de assertividade, é essencial a compreensão da interação dos contaminantes com os diversos tipos de solos.

Helena e colaboradores (2010) fizeram um comparativo para determinação de BTEX em água usando extração por HS e SPME (microextração em fase sólida) e observaram que a técnica de extração por HS se mostrou bastante sensível para BTEX em água com valores de LOD entre 2 e 7 ng L⁻¹, além de ser uma técnica de baixo custo e simples.

Dorgerloh, Becker and Nehls (2018) estudaram a quantificação de hidrocarbonetos voláteis presentes em solos contaminados quanto à repetibilidade, reprodutibilidade e robustez prática e observaram que tanto o limite de detecção (LOD) quanto o limite de quantificação (LOQ) foram inferiores a 0,1 e 0,3 mg kg⁻¹, respectivamente para análises usando HS-GC-MS.

Varona-Torres e colaboradores (2018) estudaram os líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) como solventes para aumentar a sensibilidade e para reduzir os efeitos de matriz associados à variação das composições do solo durante a análise. Análises por HS-GC-MS demonstraram que RTILs hidrofílicos etil-3-metilimidazólio etilsulfato, 1-etil-3-metilimidazólio fosfato dietílico, e Metilsulfato de tris (2-hidroxietil) metilamônio normalizaram a resposta para compostos BTEX entre os solos franco-arenoso e franco argilo-arenoso. Ainda, eles observaram que o tempo de equilíbrio de 30 min do HS resultou na redução dos efeitos da matriz em solos de referência certificados de areia, argila e textura de barro.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar o solo siltoso e avaliar o efeito da temperatura e do tempo de incubação envolvidos na extração em *headspace* de Óleo Diesel, considerado um dos principais emissores de compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento das interações químicas entre contaminantes e solos, se faz necessária uma prévia caracterização física do solo em estudo. O objetivo desta etapa é conhecer as propriedades naturais do solo antes das contaminações. Para isso foram utilizadas diversas técnicas de caracterização como as descritas a seguir.

Quarteamento

Foi realizado o quarteamento do solo, utilizando um quarteador do tipo Jones, com o intuito de obter amostras representativas para os ensaios de caracterização e contaminações. As amostras foram então armazenadas em amostras significativas de 200 g, as quais foram fechadas e devidamente armazenadas. A figura 1 apresenta as amostras obtidas.

Granulometria

A distribuição granulométrica permite classificar o solo em areia, silte e argila. A distribuição de tamanho de partícula dos solos foi realizada método utilizado foi a difração de raios laser através do equipamento Malvern – Mastersizer 2000.

Fluorescência de Raios-x por Energia Dispersiva (FRX)

A FRX foi realizada para a obtenção da composição química do solo através do método Omnic. Para isso foi utilizado o equipamento Epsilon 3-XL da marca Panalytical.

Difratometria de Raios-x (DRX)

A composição mineralógica do solo utilizado foi realizada através de DRX (MiniFlex 300, Rigaku) pelo método de Rietveld para a quantificação dos cristais presentes. A varredura foi realizada de 8° a 80° com passo de 0,02° a cada 5 segundos no modo step.

Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

Realizou-se a análise de MEV-EDS do solo através do equipamento Phenom modelo ProX.

Contaminação do Solo e Análise de Cromatografia Gasosa

Para os ensaios de contaminação, ao solo em estudo foram adicionados 500 ppm de óleo diesel solubilizado em acetona, com o intuito de se obter uma melhor homogeneização (Kwon et. al., 2015; Yan; Lo, 2013). Após 1 hora para evaporação da acetona, 7 g de solo contaminado foram coletados para análise em *headspace* e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (HS-GC-MS) (GCMS modelo 450GC MS240, Varian). Foram avaliados o tempo de incubação (15, 30 e 60 min) e a temperatura (80, 90, 100, 11 e 120 o.C) do *headspace*.

RESULTADOS

Granulometria

Segundo a norma ABNT NBR 6502, as partículas com diâmetro acima de 2 mm são classificadas como cascalho, entre 2 e 0,06 mm como areia, entre 0,06 e 0,002 mm como silte e abaixo de 0,002 mm como argila. A distribuição granulométrica obtida para o solo siltoso encontra-se na Figura 1. Observa-se que foram obtidos 66,4% do solo em estudo pode ser classificado como silte, segundo a norma supracitada. O silte ainda apresentou em sua composição 0,25; 3,5 e 29,9% de argila, cascalho e areia, respectivamente.

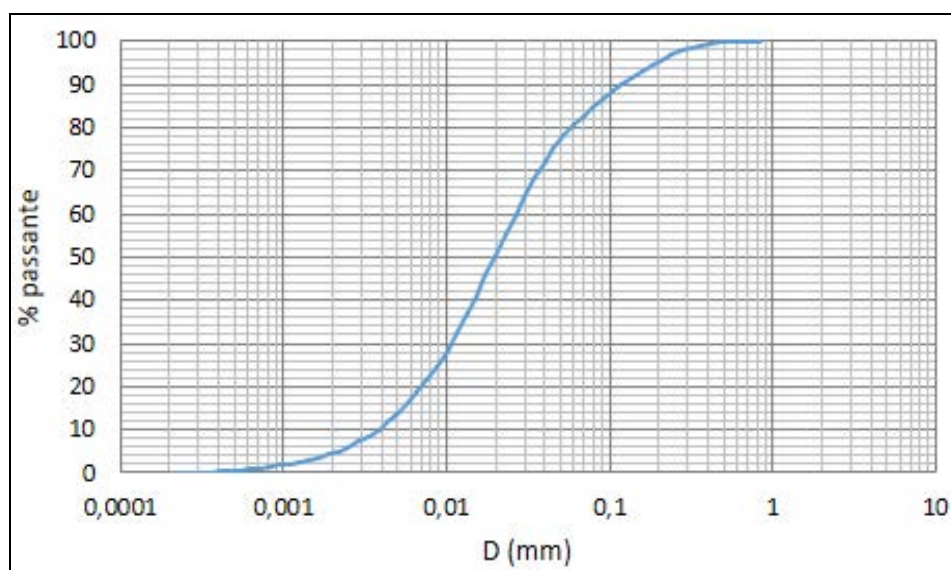


Figura 1 – Distribuição granulométrica do solo silte.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX mostrou que a composição elementar do solo silte é composta por 15,5% de sílica, 9,58% de ferro, 7,58% de alumínio, 2,32% de potássio, 0,94% de titânio e 0,27% de fósforo.

Difratometria de Raios-X (DRX)

A análise de DRX permitiu determinar a composição mineralógica dos solos estudados. O difratograma obtido para o solo siltoso pode ser visto na Figura 2.

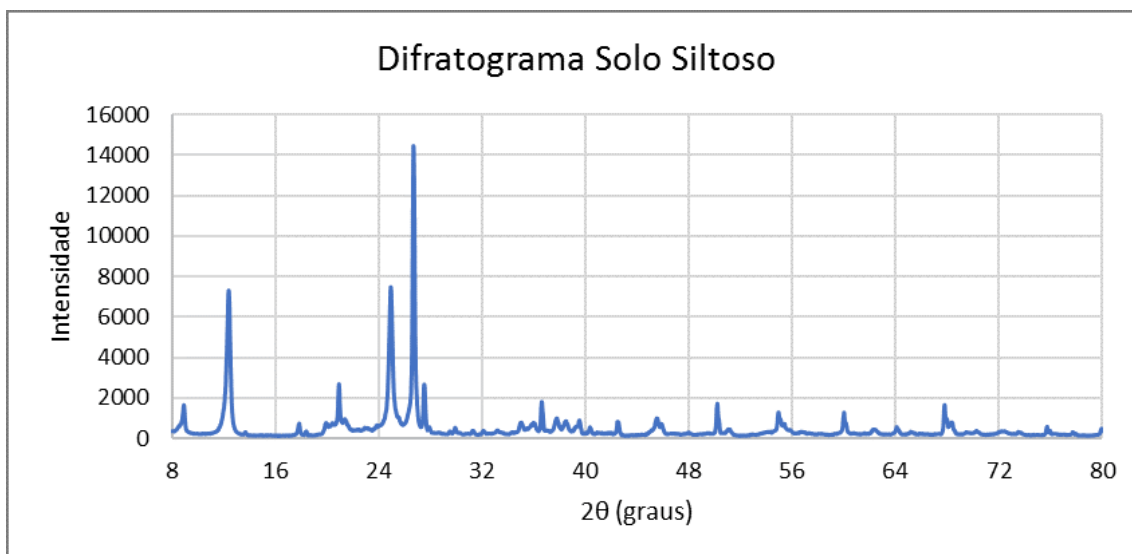


Figura 2 – Difratograma do solo siltoso.

Através da interpretação do difratograma pelo método de Rietveld com o auxílio de um banco de dados, pode-se obter a composição mineralógica para este solo. O resultado é mostrado na tabela 1.

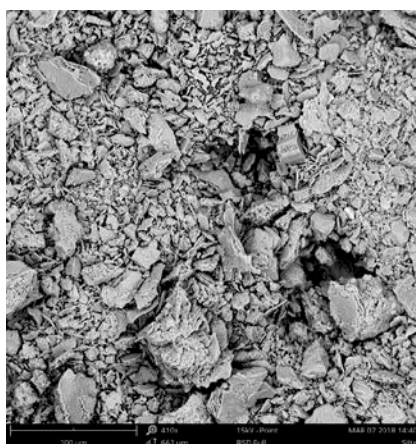
Tabela 1 - Composição mineralógica do solo siltoso.

Fase	Conteúdo
Sílica [SiO ₂]	61,1%
Estaurolita [Fe ₂ Al ₉ O ₆ (SiO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]	8,3%
Magnetita [Fe ₃ O ₄]	8,0%
Amesita [Mg ₂ Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄]	7,9%
Vivianita [Fe ₃ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₈]	5%
Siderita [FeCO ₃]	4%
Wustita [FeO]	3%

A fase mais abundante encontrada foi a sílica, tendo também apresentado altos teores de ferro, principalmente na forma de estaurolita e magnetita. Foi observada a presença de alumínio em forma de estaurolita e amesita.

Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

A análise de microscopia das estruturas das partículas do solo silte bem como análise EDS são mostradas na Figura 3. A análise visual das imagens captadas explicita a diferença de tamanho de partículas observada nos ensaios de granulometria. A composição obtida com o EDS se assemelha à composição obtida no ensaio de FRX, considerando que não são idênticas devido à diferença no espaço amostral.



Elemento	Conteúdo
O	66,88%
Si	12,26%
Al	10,93%
C	6,02%
Fe	2,50%
K	0,65%
Mg	0,35%
Na	0,19%
Ti	0,17%
Ca	0,03%
V	0,02%

Figura 3 – Microscopia do solo siltoso.

Análise de Cromatografia Gasosa

A Norma ISO 20595 (2018), para COVs, é de temperatura entre 50 e 80°C por um tempo mínimo de 30 minutos em matrizes aquosas. Devido à ampla faixa de temperatura e afim de determinar os parâmetros ideais de análise, foram avaliados o tempo de incubação (15, 30 e 60 min) e a temperatura (80, 90, 100, 11 e 120 °C) do *headspace*, cujos resultados são mostrados, respectivamente, nas figuras 4 e 5.

A Figura 4 mostra os resultados obtidos para o estudo de tempo de incubação. Pode-se observar perfis muito semelhantes para todos os tempos de incubação em estudo. Entretanto, o aumento das intensidades dos picos é diretamente proporcional ao aumento do tempo de incubação. Dessa forma, a melhor condição de incubação para o óleo diesel em solo siltoso é de 60 minutos.

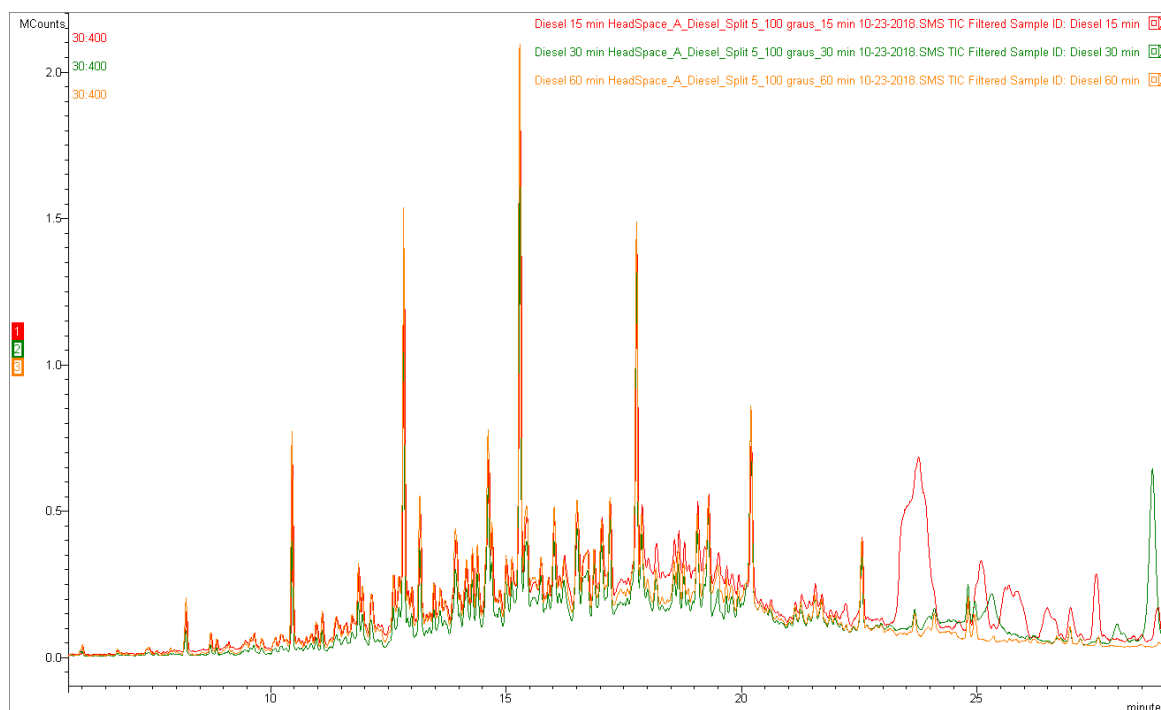


Figura 4 – Cromatogramas do estudo do tempo de incubação do *headspace*, sendo 15, 30 e 60 minutos, respectivamente, vermelho, verde e amarelo.

A Figura 5 mostra os resultados obtidos para o estudo de temperatura. Pode-se observar perfis muito semelhantes para todas as temperaturas em estudo. Entretanto, o aumento das intensidades dos picos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de *headspace*. Sendo assim, a temperatura de 120 °C mostrou ser a mais adequada para o óleo diesel em solo siltoso.

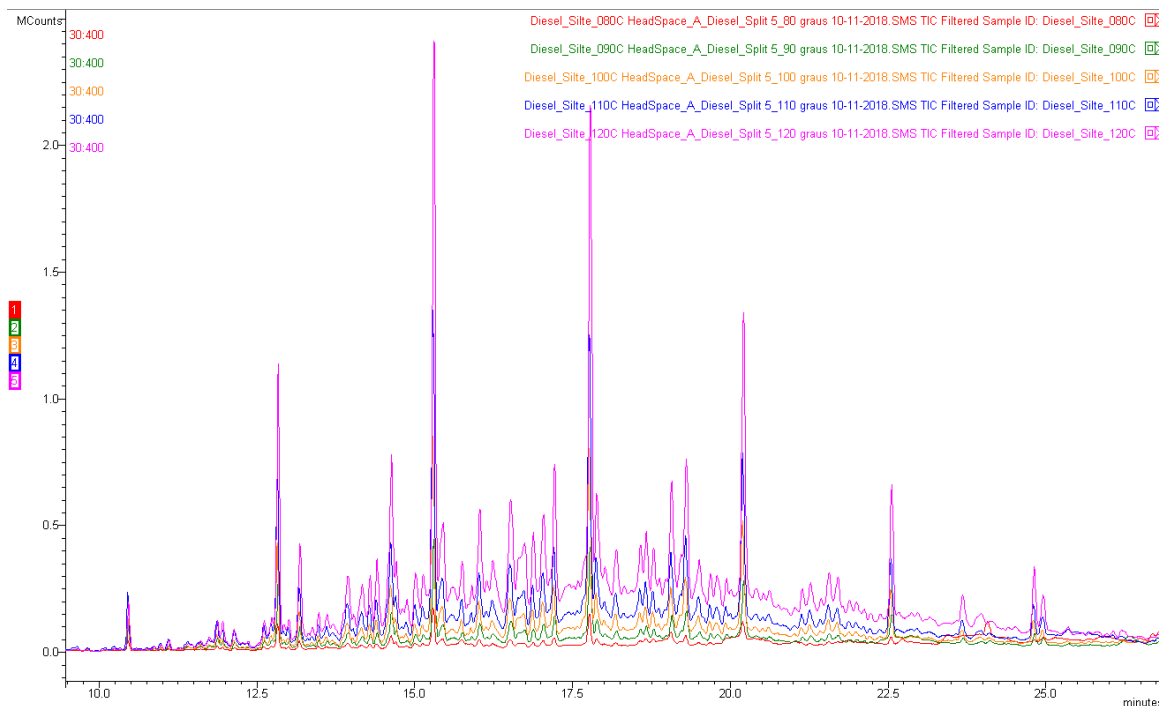


Figura 5 – Cromatogramas do estudo de temperatura do *headspace*, sendo 80, 90, 100, 11 e 120 °C, respectivamente, vermelho, verde, amarelo, azul e rosa.

CONCLUSÕES

Os estudos de Granulometria para o solo avaliado permitiram concluir que 66,4% do solo em estudo pode ser classificado como silte, apresentando a seguinte composição: 0,25; 3,5 e 29,9% de argila, cascalho e areia, respectivamente.

A análise do espectro de FRX para o solo silte apresentou composição elementar constituída por 15,5% de sílica, 9,58% de ferro, 7,58% de alumínio, 2,32% de potássio, 0,94% de titânio e 0,27% de fósforo para o solo estudado.

Através da análise visual das imagens captadas por MEV-EDS, foi observado que a dimensão das partículas do solo silte condiz com os parâmetros obtidos nos estudos de granulometria. A composição obtida com o EDS se assemelha à composição obtida no ensaio de FRX, considerando que não são idênticas devido à diferença no espaço amostral.

De acordo com os dados apresentados no difratograma de raios – X, o solo estudado é composto basicamente por 68% de sílica.

A análise dos estudos cromatográficos na fase gasosa permitiu concluir que as condições para obtenção de melhores dessorções do Óleo Diesel no solo siltoso ocorrem no tempo de 60 minutos de incubação e à temperatura de 120°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Áreas contaminadas. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas>. Acesso em: 31 de out. 2018.
2. DORGERLOH, U.; BECKER, R.; NEHLS, I. Volatile Hydrocarbons in Contaminated Soil: Robustness of Fractional Quantification Using Headspace Gas Chromatography-Mass-Spectrometry. *Soil and Sediment Contamination*, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2018.
3. HELENO, F. F.; LIMA, A.C.; AFONSO, R.J.C.F.; COUTRIM, M.X. Otimização e Validação de Métodos Analíticos para Determinação de BTEX em Água Utilizando Extração por Headspace e Microextração em Fase Sólida. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 329-336, 2010.
4. ISO 20595. Water quality – determination of selected highly volatile organic compounds in water – Method using gas chromatography and mass spectrometry by static headspace technique (HS-GS-MS). International Standard, 2018.
5. KWON, D.; KO, M.S.; YANG, J.S.; KWON, M.J.; LEE, S.W.; LEE, S. Identification of refined petroleum products in contaminated soils using an identification index for GC chromatograms. *Environ Sci Pollut Res*, v.22, p.12029-12034, 2015.
6. VARONA-TORRES, E.; CARLTON JR., D.D.; HILDENBRAND, Z.L. Matrix-effect-free determination of BTEX in variable soil compositions using room temperature ionic liquid co-solvents in static headspace gas chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 1021, p. 41-50, 2018.
7. YAN, Y.S.; LO, M.C. Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. *Environmental Pollution*, v.178, p.15-22, 2013.